

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334546

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 01 J 20/26

Z 8516-4G

B 01 D 15/08

8014-4D

53/02

Z 9042-4D

審査請求 未請求 請求項の数4(全13頁)

(21) 出願番号 特願平4-19750

(22) 出願日 平成4年(1992)2月5日

(31) 優先権主張番号 651791

(32) 優先日 1991年2月7日

(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590000422

ミネソタマイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー  
アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000,  
セントポール、スリーエムセンター<sup>(番地なし)</sup>

(72) 発明者 クレイグ ジエラルド マーケル  
アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000,  
セントポール、スリーエムセンター<sup>(番地なし)</sup>

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

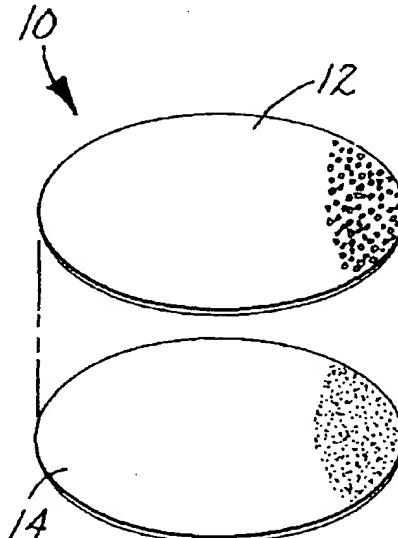
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固相抽出媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 PTFEフィブリルマトリックス及び該マトリックスに組み込まれた吸着粒子を含み、該粒子は30から100重量%の多孔質有機粒子及び70から0重量%の多孔質(有機物で被覆され又はされていない)無機粒子を含み、PTFEに対する吸着粒子の重量の割合は40:1から1:4の範囲にある固相抽出媒体を使用して、環境的に危険な有機汚染物質を分離する方法。分離は堆積デスク12、14の形体で行うのが効率的である。

【効果】 抽出媒体は、農薬、フェノール及び爆発物の残査の分離に有用である。



BEST AVAILABLE COPY

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも二つの固相抽出媒体のスタッツクであって、少なくともその一つは、(a) ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のフィブリルマトリックス、及び(b) 該マトリックス内に組み込まれた吸着粒子を含むスタッツク(stack)。

【請求項2】 少なくとも一つの媒体において、該吸着粒子は、(a) スチレン-ジビニルベンゼンの共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの重合体、ジビニルベンゼンの重合体又はこれらいづれの誘導体、から成る群から選ばれた30重量%以上であって100重量%の多孔質有機粒子、及び(b) 70重量%以下の多孔質(有機物で被覆され又はされない)無機粒子を含み、PTFEに対し吸着粒子の範囲は重量比で40:1から1:4の範囲にある請求項1記載のスタッツク。

【請求項3】 請求項2記載の固相抽出媒体。

【請求項4】 少なくとも一つの有機汚染物質を含む液体を、請求項1、2又は3記載の少なくとも一つの固相抽出媒体に通過させ、そして任意には適切な溶剤を用いて該抽出媒体から該汚染物質を溶出する工程を含む汚染物質の分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、気体又は液体若しくは有機溶液からの農薬、フェノール類及び爆発物の残査の如き環境的に危険な有機物質を分離する方法に関する。この方法は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のフィブリルマトリックスを有し、その中に吸着粒子を組み入れた固相抽出媒体を用いる。他の面として、抽出媒体としての新規な物品及び堆積した物品が開示されよう。

## 【0002】

【従来の技術】 抽出、クロマトグラフィー用の媒体及び分離方法は、分離の科学として広く開示され、公知の事実である。これらは、ナイロン、アルミナ、シリカ及び結合シリカの如き物質上に選択的に吸着して、溶液の混合物を単離、分離又は分析する手段を提供している。この方法は、相互に混合しない流動相及び固定相の間における混合した成分の分配比の相違に基づいている。薄い相のクロマトグラフィーにおいては、結合剤(例えば硫酸カルシウム)をシリカと混ぜ、分離用ビヒクルのガラスに付着したごときの薄いフィルムを使用することは知られている。特に、これらは単離したスポット又はバンドとして形成し、機械的に分離することができ、また更に検査することもできる。

【0003】 米国特許第4,153,661号明細書は、実質的に水に不溶であって、そこに分散した粒状物質とPTFEマトリックスを含むポリテトラフルオロエチレン積層シートを製造する方法を開示している。このシートは、特にしなやかであって、鹿の皮に似ている。

50

電子絶縁体又は半透膜として有用だといわれている。

【0004】 米国特許第4,373,519号明細書は、マトリックスに組み込まれた水に膨潤性の親水性吸着粒子のPTFEマトリックスを含む積層巻きつけ包帯が、そして任意には、特にマトリックスの一面はかみ合った薄膜が設けられたものが開示されている。粒子から成る物質は、全構成体の40から90重量%であって、その50重量%までは不活性改質粒子とされる。改質粒子の例として、シリカ、カオリン、タルク、ペントナイト、ひる石等である。このシートは、調和したセーム皮のようであると記載されている。

【0005】 米国特許第4,373,519号と関連するが、米国特許第4,565,663号及び同第4,460,642号明細書は、マトリックス内に水膨潤性親水性吸着粒子を組み入れたPTFEマトリックスを有する水膨潤性積層シートを開示している。米国特許第4,373,519号明細書においては、水膨潤性粒子は全構成体に対して40から90重量%であって、その50重量%までが、例えばシリカの如き不活性改質粒子である。このシートは、調和したセーム皮の如きであると、開示されている。これらは、クロマトグラフィー用の材料として使用することができると記載されている。また、クロマトグラフィーの適用では、水膨潤性カチオン交換樹脂として使用することができると記載されている。

【0006】 米国特許第4,810,381号、同第4,906,378号、及び同第4,971,736号明細書は、マトリックスに非膨潤性粒子を組み込まれたPTFEフィブリルマトリックスを含む積層体を開示している。これらのものは、クロマトグラフィーにおいて有用である。全粒子の30重量%までが、改質粒子とされ、この改質粒子は、ポリメタクリレート、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体及びポリアクリルアミドで被覆されたシリカを含む。同様の成分の堆積相は、通過部分を長くする手段として開示されている。

【0007】 ハーゲン等の分析化学誌第236巻(1990年)第157~164頁は、固相抽出法(SPE)の粒子を充填した塔を用いる方法における、PTFE膜に疎水性炭素8個及び炭素18個結合のシリカ粒子を組み込んだものを使用する方法を開示している。

【0008】 高度に架橋したスチレン及びジビニルベンゼンの共重合体粒子(商品名はXADであって、非イオン性重合体吸着剤)及び高度に架橋したメタクリル共重合体の重合体吸着剤(商品名はアンバークロム)は、いずれも市場において、ペンシルバニア州ベレホンテのスペルコ社から入手できる。他の形態であるオクタデシル結合のシリカ粒子は、カリフォルニア州ハーバーシティのバリアンサンプル社から入手できる。

## 【0.009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は要約して述べ

ば、少なくとも1つの有機汚染物質を含む流体を、(a) PTFEフィブリルマトリックス並びに(b)(1) 30重量%以上100重量%の多孔質有機粒子及び(2) 70重量%以下0重量%の多孔質(有機物で被覆されたか又はされていない)無機粒子を含む前記マトリックスに組み込まれた吸着粒子であって、PTFEに対する吸着粒子の割合は重量比で40:1から1:4の範囲内、好ましくは19:1から4:1である、ものを含む少なくとも一つの固相抽出媒体に通過させる工程を含む、少なくとも1つの環境に有害な有機汚染物質を分離する方法を提供する。

【0010】更には、汚染物質を抽出媒体から溶出によって分離することができる。他の面は、固相抽出媒体及びこの媒体の堆積(stack)は、分離の科学において使用するのに有用である。更に他の面では、本発明の固相抽出媒体の積み重ねる特殊な方法を明らかにするもので、ここでのスタックの一つの媒体中の粒子は、他の媒体中の粒子と同一又は異なった組成である。

【0011】本出願において、“極性”は、少なくとも親水性であって水可溶性を意味し、“水可溶性”は、20°Cにおいて100.0gの水に対して1.0g以上溶けることを意味し、“半極性”とは、20°Cにおいて100.0gの水に対して0.01gから1.0gの範囲で溶けることを意味し、“非極性”とは、20°Cにおいて100.0gの水に対して0.01g以下で溶けることを意味し、“マトリックス”とは、ミクロファイバーの開放構造のからみ合った内部を意味する。

【0012】“疎水性粒子”とは、例えば0.1から0.5の範囲の低表面極性の粒子を意味し、“親水性粒子”とは、高表面極性(例えば0.5以上)を有する粒子を意味し、“流体”とは、ガス又は液体を意味し、“セラミック”とは、非金属の無機物質を意味し、“直接相の系”とは、より小さい極性の移動相とより高い固定相とを意味し、“可逆相の系”とは、より大きい極性の移動相とより小さい固定相とを意味し、“非膨潤粒子”とは、容積変化を有する粒子を意味し、ここで容積変化=

【数1】

$$\frac{V_s - V_0}{V_0}$$

での0.5以下、好ましくは0.1以下、最も好ましくは0.01以下であって、式中 $V_s$ は膨潤したときの粒子の容積そして $V_0$ は乾燥粒子の容積である。

【0013】“粒子又は微粒子”とは、粒体、ビーズ又は粉末の如き粒子に加えて、直径に対する長さの割合が1から20である、1から100ミクロンの直径の繊維を意味し、“自己支持”とは、物品に対し硬質支持体を必要としないものを意味し、そして“吸着(sorbent, sorb or sorptive)”とは、吸収又は吸着のいづれかによつ

て取り出しそして維持できることを意味する。

【0014】本発明の抽出円板(disk)の形態で重合樹脂粒子を含む媒体を使用すると、①PTFEマトリックス内に有機の結合したシリカ粒子を単独に使用するより、PTFEマトリックス内で多孔質有機粒子を使用することにより、特に極性及び半極性汚染物質に対して、ずっと高い抽出効率が得られ、塩又は酸の如き添加剤を水に加える必要なくして、定量的に回収ができる上に簡単な分析ができるという利点を示す。

【0015】また、有機化合物のデスクの能力は、結合シリカのデスクと比較して少なくとも3倍以上であり、この利点は、②同じ組成又は異なった組成のいづれも堆積したデスクの使用は、能力を増大させる方法として、回収として及び/又は極性に基づいて化合物を分別する方法としても有利であり、③異なった粒子を混ぜ合せたデスクの使用は、各粒子の特徴を有することができる。

【0016】被覆した又は結合した粒子とは対象的に、樹脂粒子は、特により極性の汚染物質に対して有用である。ステレン-ジビニルベンゼンの共重合体、(メタ)アクリル酸エチルの重合体及びジビニルベンゼンの重合体の如き樹脂粒子は、例えば炭素数18の結合したシリカ単独で用いた場合と比較して、抽出効率が増大する如く、回収率の増加を示す。

【0017】PTFEフィブリルマトリックスの内にステレン-ジビニルベンゼン重合体粒子を組み入れて、流体から汚染有機化合物を分離するために使用することは、新規である。PTFEフィブリルマトリックス内の粒子は、卓越した分離能力を提供する。拡散力学により公知の充填塔又は粒子床と比較して、積層物品を使用すると、等価へのより早い割合で又はより良い回収で流体を処理し、そして汚染物質を取り除くことができることを発見した。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明において有用な粒子状物質(一つの物質又は組み合せたもの)は、水及びエチルアセテートの如き水性液及び有機溶液に、また溶出液にも実質的に不溶性である。20°Cにおいて混ぜ合わせても、1.0グラムより多い粒子が100グラムの水性液若しくは有機溶液又は溶出液に溶けることはない。粒状物質は、ジビニルベンゼン重合体又は共重合体の如き少なくとも一つの有機重合体であることができ、好ましくはステレン及びジビニルベンゼン(75:25から99.99:0.01)の共重合体、又は(メタ)アクリル酸エチル重合体、及びこれらの誘導体であつて、特にこれらはスルホン化又はアミノ化された基の如きイオン交換基を含むものである。

【0019】本発明の目的のための好ましい任意の粒子は、水不溶性、有機不溶性非膨潤性の吸着剤で被覆された粒子が含まれ、その吸着剤の表面(外面及び/又は内部)は不溶性の被膜を提供することができる。任意の粒

5

子は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア及び他のセラミックスであって、共有結合的に有機基に結合されるものの如き無機酸化物粒子が含まれる。好ましい無機酸化物粒状物質は、市場において入手できるシリカ及びジルコニアであり、特にシリカは、種々の疎水性及び親水性配位子と容易に結合し、そしてその表面に被覆されるので特に好ましい。

【0020】不溶性、非膨潤性吸着剤被膜は、一般に、一分子の単層から約100ナノメートルの範囲の厚さを有する。表面が被覆されたこのような粒子は、この分野において公知であって、例えば、シンダー外1名共著、現代液クロマトグラフィー入門第2版（ジョンウィリー

アンド サンズ社発行1979年）、及びフィゲ等著、ジャーナル オブ クロマトグラフィー、第351巻、第393～408頁（1986年）に示され、そして共有結合的に結合した有機基、好ましくはシアノプロピル、シクロヘキシル、フェニル、エチル、ブチル、オクチル及びオクタデシル基を有するシリカ粒子が含まれる。

\*

物 質	粒 径	商品名	入手先
高架橋スチレンー	500-100 ミクロン	アンバークロム	スペルコ社
ジビニルベンゼン		C G - 161m	
共重合体			
高性能物質*			
高架橋メタクリル樹脂	500-100 ミクロン	アンバークロム	スペルコ社
高性能物質*		C G - 71m	
高架橋スチレンー	220-830 ミクロン	アンバーライト	スペルコ社
ジビニルベンゼン	(平均約50ミクロン)	XAD-2	
共重合体*	に粉碎)		
高架橋	220-830 ミクロン	アンバーライト	スペルコ社
メタクリル共重合体*	(平均約50ミクロン)	XAD-7	
オクタデシル-結合	8 ミクロン	C <sub>18</sub> TM	バリアンサンプル社
シリカ			

\*は、米国特許第4,501,826号、同第4,382,124号、同第4,297,220号、同第4,256,840号及び同第4,224,415号明細書のいづれかに開示されている。

【0023】いづれの粒子物質は、球状、規則的又は不規則の形体であっても良い。本発明において有用とされる粒子物質は、0.1から約150ミクロンの範囲、好ましくは0.1から100ミクロンの範囲、より好ましくは1から100ミクロンの間にある規模を有する。或る場合には、二つ以上の粒子サイズの粒子物質を使用することも、有利であることが見い出された。例えば、クロマトグラフィーで使用できる0.1-30ミクロンの範囲の平均粒形を有する粒子を、改質剤として作用する1から150ミクロンの平均粒形を有する粒子と、組み合わせて使用してもよい。

【0024】粒子サイズの小さくなる傾向は、粒子物質 50

6

\*【0021】無機粒子に適用することができる被覆は、架橋シリコン、ポリブタジエン等の如き不溶性、非膨潤性重合体の機械的な薄い被覆か、又は鎖の長さ（例えば、炭素2,4,8及び18）の異なる脂肪族基及び脂肪族及び芳香族基を含む有機基の如き共有結合的に結合した有機基のいづれかである。好ましい基は、アミノ基、シアノ基、ヒドロキシル基、フェニル基、シクロヘキシル基、及び被覆の極性を変化させる他の基が含まれる。この場合、シリカ又は他の支持体粒子は、主とし有機被覆の担体として働き、そしてその粒子は非膨潤性である。このような多くの被覆粒子は市場において入手できる（例えば、炭素18の相結合したシリカであって、イリノイ州デアフィルドのアルテカ社及びカリフォルニア州ハーパーシティのバリアンサンプル社である）。被膜の化学的成分の変化は、分子の分離及び極性に関して、選択性を提供する。

【0022】本発明において使用できる特に好ましい粒子は、次のものが含まれる。

の砕けやすさに基づいて、高速の剪断混合したり、又はカレンダー操作を行う課程で生ずる。従って、最初は粒形はむしろ大きいが、究極的には最終製品は微細なサイズに減少される。或る場合には、粒子サイズの減少は、混合する前に行う必要があろう。

【0025】本発明において有用な粒子は、粒子の重量に比較して、25重量%以下、好ましくは5重量%以下の水吸着力を有する。上述したように、水に膨潤して二次元的に変化する粒子は、製品中で、例えばしわを生ずるごとき二次元的に変化することになるので、殆んど好ましいものではない。

【0026】本発明において有用な活性吸着粒子の多くは、任意の割合で事前に混ぜ合わせることができ、全吸着粒子は、少なくとも有機重合体粒子が30から100重量%の範囲、好ましくは35から100重量%、より好ましくは50から100重量%であり、そして多孔質有

7

機被覆した又はそれをしない無機粒子は、全粒子に対し0から70重量%、好ましくは0から65重量%そしてより好ましくは0から50重量%である。

【0027】他の水に対する非膨潤性の改質剤をP T F E分散液の混合物に、有利には加えることができ、そしてその主要な粒子物質は、本発明の積層物品の改質又は改善に寄与する。例えば、改質剤物質としては、改質剤及び処理促進剤として作用する低表面積ガラス玉の如き、クロマトグラフィーにおいて不活性な物質が含まれる。着色又は蛍光着色した粒子は、試料成分の分離を容易に目視できるように、少量（せいぜい、粒子の10重量%）加えることができる。成分バンドのpH又は酸性度を示す化学的に活性な粒子も、診断上の目的で有用なものである。

【0028】限られた量の水膨潤性改質剤も（例えば、全粒子の30重量%まで、好ましくは25重量%以下、より好ましくは10重量%以下、そして最も好ましくは1重量%以下）、処理促進剤として有用である。代表的な膨潤性改質剤は、澱粉、チトサン、商品名セハデックス及びセハローズ（スエーデン國のハルマシア社）の如き改質澱粉、アガローズ、ポリアクリルアミド、セルローズ誘導体、並びに被覆粒子（例えば、ポリアクリルアミドで塗布したシリカ）が含まれる。水に膨潤性であるが、しかし不溶性物質も、非膨潤性粒子に薄く被覆できるものとして、使用することができる。

【0029】粘度が疎水性であるときには、本発明の製品を製造する好ましい方法は、疎水性粒子表面／水との相互作用を改質し、そして疎水性粒子の表面を急速に湿らすマスキング剤を加えたP T F Eの乳濁液を使用する。好ましいマスキング剤は、アルコール、アミン、酸等の如き極性有機化合物であって、製品を形成した後溶媒を抽出したり乾燥したりして、効率的に除去できるアルコールが好ましい薬剤である。

【0030】特に、本発明のP T F E積層シート材は、均一の分散液が得られてからP T F T乳濁液と粒子又は組み合せた粒子を混ぜ合せ、そして混ぜ合わせた粒子の約半分の量のプロセス滑剤を加えて、製造される。十分な量のプロセス滑剤との混ぜ合せによって、得られた製品の所望の多孔質性レベルを作るための粒子の収着能力が大きくなる。好ましいプロセス滑剤の量は、粒子を飽和させるに必要な量より過剰である3から200重量%の範囲であって、本出願人の米国特許出願07/639,185（現時点では特許になっている）に記載されている。

【0031】水性P T F E分散液は、バテの如き又はドウの如き粘性を持った素材を作るために、粒子／マスキング剤配合物と混ぜ合わせる。この混合固体の収着能力は、分離することなくもはや少量の水が存在しないときに、優越性が顯著である。マスキング剤に対する水の割合は、3:1を越えてはならないことは、注意すべきで

50

8

ある。この条件は、混合操作の全課程において、守るべきである。

【0032】バテ状の素材は、次いでP T F E粒子の初期フィブリル化を生ずるに十分な温度及び時間、激しく混合する。激しく混合する温度は、90°Cまで、好ましくは0°から90°Cの範囲、より好ましくは20°から60°Cの範囲である。特定の温度における混合を最小限にすることは、抽出媒体及びクロマトグラフィーの移動性能を得るのに大切なことである。

【0033】混合時間は、P T F E粒子の初期フィブリル化に要するためのもので、0.2から2分の間である。初期の混合は、P T F E粒子の実質的な量を部分的に混ぜ合せたフィブリル化である。初期フィブリル化は、一般に全成分が十分に混ぜ合ってバテ状（ドウ状）の粘性になった後、60秒以内の好適な時点で明らかになる。この時点を越えた場合は、粗悪な抽出媒体及びクロマトグラフィーの特性の積層シートとなる。

【0034】必要とされる強力な混合に使用される装置は、時として強力ミキサー及び二軸スクリュー混成ミキサーと同様密閉式ミキサー、混練ミキサー、二枚刃バッヂミキサーであって、市場において入手できる強力混合装置である。この種の最も普通のミキサーは、シグマブレードミキサー又はシグマームミキサーである。この種の市場において入手できるミキサーは、パンバリミキサー、モグルミキサー、プラベンドーブレッピミキサー及びプラベンドーシグマブレードミキサーと通常呼ばれて販売されている。他の適当な強力ミキサーもまた使用することができる。

【0035】この軟質バテ状素材を、次にカレンダー装置に移し、ここで素材を125°Cまでの温度、好ましくは0°から約100°Cの範囲、より好ましくは20°から60°Cに維持されたカレンダーロールの差によって圧延して素材のP T F E粒子の更なるフィブリル化を行う。一方少なくとも固体の収着能力に近いレベルにおいて、素材の水のレベルを維持しながら強固に固め、所望とする抽出媒体を製造するための十分なフィブリル化を生ぜさせる。カレンダーロールは、好ましくは鋼鉄の如き堅い材料でできている。

【0036】有用なカレンダー装置は、反対方向に回転する一組みのカレンダーロールを有し、そのいづれも加熱され、そしてその一つは他の方に調節されるようにして、二つのロールの間の差及びニップを減ずるようにしてもよい。代表的には、素材を最初に通すときに、その差を10ミリに調節してセットし、カレンダー操作を行うにつれ、十分に強固されるに従って、その差を減少する。最初のカレンダー操作を終了し、得られたシートを折って、そしてP T F E粒子の二軸フィブリル化するために90°回転する。

【0037】より小さな回転角（例えば20から90°より小さい）は、カレンダーの偏り、例えば一方向フィ

ブリル化及び配向、を減少させ抽出及びクロマトグラフィーの適用に好ましいものとする。過剰のカレンダー（一般には2回よりは多い）は、多孔性を減少し、次いでTLCにおける溶媒の吸上げ率及び濾過における流動率のいづれをも減少する。

【0038】十分なフィブリル化が生じ、そして全容積の少くとも30%、そして好ましくは40から70%の多孔度又は気孔率を生ずるまで、カレンダー圧延の間、素材中の滑剤のレベルを少なくとも3重量%固体の収着能力を越えるレベルに維持する。滑剤の好ましい量は、後述する実施例に示されているコールター・ポロメーターを使用して、製品の孔のサイズを測定して定める。本出願人の米国出願07/639,185号（現時点で特許になっている）に記載されているように、滑剤が増えると孔のサイズは増加し、そして全体の気孔率も増加する。

【0039】カレンダーされたシートは、次に急速な乾燥ではあるが、積層シート又はそこに含まれている成分を損傷しないような条件のもとで乾燥する。好ましい乾燥は、200°C以下の温度において行われる。好ましい乾燥手段は、強制空気炉を用いて行われる。好ましい乾燥温度の範囲は、20°Cから約70°Cである。最も便利な乾燥方法は、積層シートを室温において少なくとも24時間つるしておく。乾燥時間は、或る種の物は他の物よりも水分を保持する傾向にあるように、成分によって変わる。

【0040】得られた積層シートは、好ましくはインストロン引張試験機（カントン、マサチューセッツ州）の如き適切の引張試験機によって測定したときに、少なくとも0.5 MPaの引張強度を有する。得られた積層シートは、均一な気孔及び全容積において少なくとも30%の気孔率を有する。

【0041】本発明のPTFE積層シートを製造するのに用いられるPTFE水性分散液は、PTFE微粉末のミルクのように白い水性懸濁液である。代表的には、PTFE水性分散液は、約30から約70重量%の固形分を含み、この固形分の主要な部分は約0.05から約0.5ミクロンの範囲の粒子サイズを有するPTFE粒子である。市場において入手できるPTFE水性分散液は、例えばPTFE粒子の連続した懸濁を促進する界面活性剤及び安定剤の如き他の成分を含んでいる。

【0042】このようなPTFE水性分散液は、現在市場において、例えばデュポン社から商品名テフロン30、テフロン30B又はテフロン42として入手できる。テフロン30及びテフロン30Bは、約5.9%から約6.1重量%の固形分を含み、この固形分の大部分は0.05から0.5ミクロンのPTFE粒子と約5.5%から約6.5重量%のオクチルフェノールポリオキシエチレン又はノニルフェノールポリオキシエチレンの如き非イオン性潤滑剤である。

【0043】テフロン42は約32から35重量%の固形分を含むが潤滑剤を含まず、そして有機溶剤の表面相は蒸留するのを防止している。一般的には、製品を形成した後は、有機溶剤によって残った界面活性剤又は潤滑剤を除去するのが好ましい。

【0044】シリカはアルドリッヒ社（ミルウォーキー、ウィスコンシン州）から入手できる。ジルコニアはテク社（ボル、ニューハンプシャー州）から入手できる。他の無機酸化物は、市場において入手できる（アルドリッヒ社）。

【0045】本発明は、新規な積層構造体及びその方法を提供するもので、この積層構造体は、好ましくは均一の気孔性積層シートであって、からみ合ってフィブリル化されたPTFEフィブリルのマトリックスに均一に分配された非水溶性収着粒子を含んでいる。このような構造では、殆んどすべての粒子はおたがいに分離していて、PTFEミクロファイバーのフィブリル化したメッシュによって全側面に粒子が抑制されたかごの中に、いづれの粒子が分離されている。

【0046】本発明の新規なシートは、125から10,000ミクロンの範囲の厚さを有し、そして好ましくは少なくとも0.5 MPaの引張強度、そして時には13.6 MPaの高い強度を有している。製品は実質的に均一な多孔質であって、分離の科学の分野において使用するに適している。より好ましくは、一つの自己支持シート又はスタックを作るためにシートを組み合せて、更にはガラス、紙、金属又は重合体の如き支持体に貼りつけた積層フィルムとして、使用することができるクロマトグラフィー用積層製品として、固相分離の分野において使用することができる。

【0047】本発明の積層製品が高分離塔のクロマトグラフィー分析用の事前濃縮及び単離に使用される第1のモードの場合、PTFE粒子媒体の技術は有用である。この分野では公知であって、通常固相分離といわれているこのモードでは、溶媒及び試料の流れは、シートの面に90°の角度で導入される。これは通常の配置であって、そして分離路の長さはシートの厚さに等しい。この長さは、同一又は異なった組成であっても良いが、しかし個々の相は密に重なり合ってはなく、更に別の相（媒体）を堆積して、増加することができる。

【0048】このモードは、一工程又は多工程の吸着-脱着分離に効果がある。このモードは、直接又は逆相モードにおいて、非溶性イオン交換物質又は収着粒子の如き反応性粒子を用いると効果がある。この製品は、積層中の活性粒子（非溶性）に目的とする成分を強力に吸着し、そして不要とする成分を第1溶剤によって洗い出される。次により効果的な溶出溶媒を用い、目的とする成分を粒子から移動させ、より濃縮されそして均質化された状態で回収される。

【0049】本発明の積層抽出製品及びクロマトグラフ

11

イー用製品は、大きさ及び形状が様々である。好ましくは、製品は例えばデスク又はストリップの状態であつて、シート状物品であることができる。

【0050】この積層製品は、分離に関し広い範囲において有用性を有し、粒子物質の選択によって形体の大きさが調整されたもの滌過又は立体状のもの除去に対し、特定成分の簡単な一工程又は多工程の吸着-脱着分離に対し、イオン交換及びカチオン又はアニオンの分離を行う粒子の固定に対し、物質の精製に対し、受動又は能動流動モードにもとづくクロマトグラフィーの分離及び分析に対し、疎水性逆相及び直接相のクロマトグラフィーに対し、いづれも有用である。

【0051】本発明は、固相抽出(SPE)のデスク/シート積層物質の新たな発見を明らかにするもので、例えばこの方法は、液体又は気体物質から或る種の汚染物質の如き比較的極性の化合物を除去するのに有効である。固相抽出は、不溶性重合体相又は共有結合的に結合した有機配位子で被覆された重合体物質、シリカ、アルミナ、又はジルコニアの如き固体粒子が、分離を目的として、液体又は気体から優先的に有機化合物を吸着するのに使用される。

【0052】代表的な極性及び半極性化合物の例を以下に示すと、爆発物(1, 3, 5, 7-テトラニトロ-1, 3, 5, 7-テトラアザシクロオクタン)(HM X)、爆発性不純物(ジニトロトルエン)並びにフェノール、オ-クレゾール、2-ニトロフェノール、4, 6-ジニトロ-オ-クレゾール、2, 4-ジクロロフェノール、2, 4, 5-トリクロロフェノール及び2, 4, 6-トリクロロフェノールの如きフェノール化合物であって、水中における汚染物質及び環境に関するものである。通常の農薬も一般に半極性化合物と考えられ、アトラジン、アラコール及びジアジノンを含む水性溶液から回収することができる。

【0053】これらの化合物は、EPA 608, 625等の方法に従い、液-液抽出(LL E)により、水から抽出される。液-液抽出(LL E)方法を固相抽出(SPE)用の物質に代えて行うことは大変好ましいことで、そしてこの方法では、抽出溶媒の使用、抽出時間及び環境への汚染を減少したり又は取り除いたりする。本発明は、塔用の粒子及び膜の混成した技術を用いて、実質的に時間及び費用を節約して通常の方法の欠点を改善した手段を提供することを明らかにしている。

【0054】本発明の抽出媒体は、またヘキサンの如き非極性液体からフェノールの如き極性汚染物質を抽出するのに有用である。

【0055】試料としての水から極性化合物を固相抽出すると、水とC<sub>18</sub>結合シリカの如き通常の非極性固定固体相との間の好ましくない分配係数にもとづき、低い回収となることは公知である。特定化合物の漏出量より試料の量の方がより多いから、このことは、特に多量の水

10

12

を用いた場合にはその通りである。漏出量とは、特定汚染物質に対しての吸着粒子床の能力が、有効な吸着なくして抽出物を通過させてしまうようにする容量とされる。

【0056】特に、抽出媒体からの溶出流の中に汚染物質(抽出される物質)が検出されるような量である。不満足な回収問題を解決するための従来の技術は、(1)漏出量よりより少ない量の試料を使用する、(2)低い回収を容認して、半定量的な結果となるように選定する、又は(3)塩化ナトリウムの如き添加剤を試料である水に加えて、分配係数を固体相の有利な側に移動させる。

【0057】これらのいづれの解決法も、魅力的ではない。理想的には、より極性の小さい汚染物質に対して用いるのと同じ条件によって、極性化合物が分離することができるので、従ってより極性の大きい農薬、フェノール及び爆発残渣と同様により極性の小さい農薬、ポリクロロピフェノール(PCB<sub>n</sub>)及び多核芳香族化合物を含む多くの汚染物質に対して、普遍的なSPE法及びSPE媒体を提供することになる。

20

【0058】複合した汚染物質は、個々の汚染物質に対して好適な抽出係数を有する一つ又はそれ以上(例えば、2から5又はそれ以上)の選定した粒子のデスクのスタックを使用して抽出されることが、有利であることが発見された。溶出溶剤の選定は、汚染物質及び抽出用粒子によって定まる。

30

【0059】図1において、デスクのスタック(10)はデスク(12)及び(14)を含み、このデスクは同一であっても良く、また異なった汚染物質に対して異なる選択性を有する異なる粒子を含むこともできる。図2において、同様にスタック(20)はデスク(22), (24), (26), (28)及び(30)から出来ていて、そのいづれも同一であっても良く、また効果的な分離媒体を提供するために異なる粒子を含むことができる。

40

【0060】本発明の抽出媒体は、特に極性、半極性及び非極性有機汚染物質を流体(気体及び液体)から分離するのに有利である。特に、爆発残渣、フェノール化合物及び有機酸は、土壤、空気、水の一般的な汚染物質であり、そして本発明を適用して効率よく除去、濃縮、又は分離することができる。分離は、分析的な規模で、又は大規模な適用で行うことができる。

【0061】

【実施例】本発明の目的及び有利な点は、更に次に示す例によって明らかになるが、しかし各例に示された粒子物質及びその量は、他の条件及び詳細な説明と同様に、本発明を不当に限定すべきものではない。

【0062】例1

ここでの例のデータは、P.T.F.Eマトリックスに組み入れた通常の結合シリカ粒子を含むデスクと比較して、本

50

13

発明の物品（デスク）を使用して固相抽出を行い汚染物質の回収が増加することを示す。

## 【0063】A（比較例）

デスクは次のようにして製造した。10グラムのC<sub>18</sub>-結合シリカ（アナリテケム社、ハノーバーシティ カリフォルニア）を100mlのフラスコに入れた。この粒子は、約75重量%の滑剤吸着能力を有する。1.6グラムのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂乳濁液（テフロン30B、デュポン社 ウエルミントン デラウェア州）を断続的に活発に攪拌しながら、三回に分けて滴加する。ここで、C<sub>18</sub>結合シリカをPTFEに対して90/10の割合で加えた。温度を90℃に上げ、好ましくは0から90℃の範囲、より好ましくは約23℃にした。

【0064】滑剤（10.5グラム）を断続的に活発に攪拌しながら、三回に分けて段階的に加えた。これらの成分が完全に混合すると、半凝集物質が十分な物理的結合性をもって形成され、一つの塊としてピーカーの内容物として取り出すことができる。この塊は50℃に維持した二つのローラの間を通した。このローラを125℃、好ましくは0から100℃、より好ましくは20から60℃に維持し、そしてそのローラの間隙を約0.5センチに離して、凝集物質のストリップを製造した。

【0065】得られたストリップを三つに折り重ね、そして次に前回の通過から90°回転し、ローラに通した。折っては、90°再回転し、再度ローラに通す巡環工程を多數回繰り返し、丈夫で強い平たい物質が得られた。この物質は、次に連続したリボンを与えるため、連続してより小さな間隙に調節したローラに通し、長軸に沿ってカレンダーにかけた。このリボンを折って多相にし、次いで前回にも行ったようにカレンダー方向に対して90°の軸に沿ってカレンダーにかけた。カレンダーしたシートは、次に空气中で48時間乾燥した。

【0066】0.5から20mg/1(ppm)の濃度で化合物をセットした個々の100mlの試験用水を準備し、これをデスクに通し、次いでアセトニトリルで溶出し（水から抽出して濃縮汚染化合物を回収するため）、そして高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）で分析を行った。PTFEに組み込まれたC<sub>18</sub>-結合シリカ粒子のデスクによる結果は、シアノ、シクロヘキシル及びC<sub>8</sub>-結合シリカ（C<sub>18</sub>-結合及びC<sub>8</sub>-結合シリカはパリアンサンプル社から入手できる）を含む種々の粒子から得られた最高のものであった。

【0067】第1欄（A）は、水に添加剤を加えないもので、C<sub>18</sub>-結合シリカの湿れを促進するために通常の使用する0.5容積%のメタノール水をも用いずに得たデータを示す。第2欄（B）は、同じデスクであって、3.5容積%の塩化ナトリウムを水に加えたものを用いて得たデータを示す。第3欄（C）は、塩化ナトリウムを用いないが、pHを2に調節した水を用いて得たデータ

50

14

を示し、そして第4欄（C）のデータは、pH値2及び2.5容積%の塩化ナトリウムによる効果を表わす。

【0068】表1のデータは、塩化ナトリウムを加えると汚染物質の分配は水から固相吸着粒子に移動し、そしてpH値の調節によりフェノール化合物のイオン化を抑えるという明白な効果を明らかにしている。爆発物HMX及びフェノールの回収は、塩の濃度を高くしそしてpH値の調節を行っても、100mlの試料の水からは低く、漏れ又は不完全な吸着が生じたことが知られる。

## 【0069】B（本発明）

スペルコ社から入手した吸着粒子を、次に示す手順に従って、PTFEマトリックスに組み込ませた（次の手順に従いデスクを製造した）。20グラムのスチレン-ジビニルベンゼン共重合体（アンバークロム CG-161m）を、100mlのピーカーに入れた。10グラムのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂乳濁液（商品名フルオン、ICIアメリカ社、ウエルミントン デラウェア州）を継続的に活発に攪拌しながら三回に分けて滴加した。これは、PTFEに対する共重合体の割合は90/10である。

【0070】この温度を90℃まで、好ましくは0から90℃の範囲内に、より好ましくは約23℃にした。55グラムの滑剤（水とイソパノールの割合、70/30）を継続的に活発に攪拌しながら三回に分けて滴加した。これらの成分が完全に混合すると、半凝集物質が十分な物理的結合性をもって形成され、一つの塊としてピーカーの内容物として取り出すことができる。この塊は38℃に維持した二つのローラの間を通した。このローラを125℃、好ましくは0から100℃、より好ましくは20から60℃に維持し、そしてそのローラの間隙を約0.5センチに離して、凝集物質のストリップを製造した。

【0071】得られたストリップを三つに折り重ね、そして次に前回の通過から90°回転し、ローラに通した。折っては、90°再回転し、再度ローラに通す巡環工程を多數回繰り返し、丈夫で強い平たい物質が得られた。この物質は、次に連続したリボンを与えるため、連続してより小さな間隙に調節したローラに通し、長軸に沿ってカレンダーにかけた。このリボンを折って多相にし、次いで前回にも行ったようにカレンダー方向に対して90°の軸に沿ってカレンダーにかけた。カレンダーしたシートは、次に空气中で48時間乾燥した。

【0072】得られたシートを適当の大きさに切ったデスクは、0.5%メタノールを除いては水に何の添加剤をも加えず、表1に用いたと同じ条件のもとで、抽出に使用した。吸着粒子はアンバークロム CG-161（スペルコ社）であって、スチレン-ジビニルベンゼン樹脂の比較的大きな粒子である（50-100μm）。酸及び塩化ナトリウムは使用せず、0.5容積%のメタノール水溶液はすべての場合に加えて、前述したと同様

15

に100mlの水について抽出を行った。

【0073】更に、通常のアセトニトリル溶出液に加えて、デスクの溶出液として二回に分けて1mlのエチルアセテートを用いた。エチルアセテートは、アセトニトリルより極性が小さく、そしてアセトニトリルよりは効果のある溶出溶剤である。この試みの結果は、後に示す表2に提示される。欄(E)に示されたデータは、アンバークロム CG-161m樹脂からで、塩及び酸を用いず、24分間100mlの試料の水を用いたものからのものである。

【0074】欄(F)のデータは、1000mlの試料の水を用い、30分間抽出した点を除いて、同じである。欄(G)及び(H)に示されているデータは、100mlの試料をそれぞれ12秒及び72秒の間47mmのデスクに通した点を除いて、Eと同じ量及び同じ条件を用いた。

【0075】すべての場合、通常のアセトニトリル溶媒を、次いで二回に分けて1mlのエチルアセテート溶剤をデスクに直接加えて、溶出を行った。表2のデータによると、アセトニトリル(シンダー氏のクロマトグラフィー誌第92巻、第223頁、1974年、及びシンダー氏のクロマトグラフィーの科学誌第16巻、第223頁、1978年には、相対的な極性の溶剤として示されている)より強い溶出溶剤(より強いとは、極性がより小さいという感覚)を用いたアンバーカロム CG-1

16

61m樹脂の粒子は、酸又は塩の添加なくしてフェノールを定量的に回収する。このことは、塩及び/又は酸を試料の液体に加えると回収が改善されるとされる表1の欄(B), (C)及び(D)に示されたデータとは対照的である。

【0076】更にこのデータは、通常のC<sub>18</sub>シリカの場合には2分以内に1リットルの水を処理して100%回収する。そのものと比較して幾分遅いという動力学を示しながら、スチレンージビニルベンゼンを含む本発明の媒体を使用しての回収は、流量(flow rate)に強く依存することを表わしている。この流量依頼性は、アンバーカロム CG-161m樹脂の比較的大きい粒子サイズ、又は相対的にゆるい(多孔性)デスクの構造のいづれかの関数であるとされ、又は多分、樹脂自体の多孔構造の基本的性質及び/又は吸着相互作用である。

【0077】また1リットルの試料によるデータ(F欄)も、これら化合物に対しデスクの驚くべき高い能力を示している。欄(F)に示された回収率は、1リットルの水の試料に含まれる汚染化合物の全体量を掛けたものであるので、その数字はデスクに保持された汚染物質の全体量である。約60mgの汚染物質が240mgのデスクに保持されている。この汚染物質の量は、デスクの重量の25%であって、しばしば引用したC<sub>18</sub>結合シリカの重量能力の5%よりはるかに高いものである。

【0078】

表 1  
(比較例)

汚 染 物 質	回 収 (%)			
	A	B	C	D
HMX	5	5	12	9
フェノール	4	5	7	23
o-クレゾール	20	26	40	94
2-ニトロフェノール	35	33	62	90
2, 6-ジニトロフェノール	97	100	99	97
4, 6-ジニトロ-o-クレゾール	14	35	96	94
2, 4-ジクロロフェノール	106	115	95	92
2, 4, 5-トリクロロフェノール	108	112	94	92
2, 4, 6-トリクロロフェノール	110	116	94	92

【0079】

表 2

汚 染 物 質	回 収 (%)			
	E	F	G	H
HMX	122	51	36	55
フェノール	90	19	28	49
o-クレゾール	120	50	40	62
2-ニトロフェノール	108	85	52	80
2, 6-ジニトロトルエン	113	102	66	93
4, 6-ジニトロ-o-クレゾール	96	60	47	73
2, 4-ジクロロフェノール	107	88	56	86
4, 6-ジニトロ-o-クレゾール	96	60	47	73

17

2, 4, 5-トリクロロフェノール	95	93	61	87
2, 4, 6-トリクロロフェノール	96	95	62	89

## 【0080】例2

同様の試み(例1、A及びBにおいて製造したデスクを使用)を行って、本発明の堆積したデスクを用いての例1の化合物の回収を評価した。ここでの試みは、酸及び塩を含まない100mlの試料の水を用い、そして下記に示すデスクは、他の物の上に堆積し、そして濾過装置に組み入れた。溶出は、二つの5mlのアセトニトリル溶剤を用い、ガラス器具をすぎ、二つの1mlのエチルアセテート溶出溶剤を直接にデスクに用いて完了した。

【0081】この結果を、後に示す表3に表示した。欄(I)は、C<sub>18</sub>-共有結合的に結合したシリカをアンバークロム CG-161m樹脂を含むデスクの上に設けて使用し、そして両者の溶媒によって溶出したデータを示す。欄(J)は、C<sub>18</sub>-結合シリカデスクをアンバーカロム CG-161m樹脂デスクの上に設けて使用し、しかしわざか二回の5mlのアセトニトリルのみで溶出して得たデータである。

【0082】欄(K)は、上部のC<sub>18</sub>-結合シリカデスクと離れて、底部のアンバーカロム CG-161m樹脂デスクであって、両者の溶媒で溶出したものである。欄(L)は、アンバーカロム CG-161m樹脂デスクと離れて、上部のC<sub>18</sub>-結合シリカデスクであって、両者の溶媒で溶出したものである。(K)及び(L)のデスクは抽出の工程で堆積されており、そして溶出の工程では分離される。欄(M)のデータは、欄(K)及び(L)におけるデータの合計であり、分離して溶出したデスクの全回収である。

【0083】堆積したデスクを用いて得た結果は、驚くべきものがある。まず第1番目に、表3の欄(J)のデータは、アセトニトリル溶媒はアンバーカロム CG-161m樹脂デスクを通してC<sub>18</sub>デスクから疎水性化合物を溶出することを示している。第2番目であつてより重要なことであるが、デスクを堆積そして分離して溶出すると、表3の欄(K)及び(L)に示されているように、溶出した各成分の化合物の種類について、更に個々に有益な情報が存在する。もし上部のC<sub>18</sub>-結合シリカデスクに十分に保持されるならば、その化合物は相対的に疎水性であつて非極性であると推測される。

10

18

2, 4, 5-トリクロロフェノール	95	93	61	87
2, 4, 6-トリクロロフェノール	96	95	62	89

【0084】他方、化合物が上部のC<sub>18</sub>-結合シリカデスクに保持されないが、しかし低部のアンバーカロム CG-161m樹脂デスクに定量的に保持された場合、その化合物は相対的に極性であるか、又は親水性であると推測される。更に、アンバーカロム CG-161mデスクからの回収に対するC<sub>18</sub>デスクからの回収の割合は、化合物の同一性の定性的確認として用いることができる。未知の化合物のピークの割合は、公知の基準化合物の割合と比較することもできる。

10

【0085】この割合は、保持データに加えてクロマトグラフィーのピークから化合物の同一性に関連しての有用な第2の証拠を提供するものであり、そしてガスクロマトグラフィー(GC)又はHPLCのいづれかにおいても、用いることができる。効果あるこの割合について、C<sub>18</sub>デスクはアンバーカロム CG-161mデスクの上部において使用しなくてはならず、そうでないと、すべての化合物は上部のアンバーカロム CG-161mデスクに保持され、分析に関する更なる情報は得られない。

20

【0086】比較例の欄(N')は、二つを互いに堆積し、そしてアセトニトリル溶剤のみで溶出した二つのC<sub>18</sub>デスクからのデータを示している。堆積C<sub>18</sub>デスクからの欄(N)のデータは、一つのC<sub>18</sub>デスクからの回収(表1、欄A)の約2倍である不十分に保持された化合物の回収を表わしている。これらのデータは、回収量及び不十分に保持された化合物の漏出量を有効にするための、堆積デスクを使用する有用性を教示している。

30

【0087】更に、堆積デスクは、溶けた有機物が多いとか又は大変に汚染されている試料に対して、濾過及び抽出処理の能力が二倍にもなる。最後に、デスクセットの底部のデスクは、上部のデスクからの過重分又は漏出量を検出するのに使用することができ、従って分析データを推測できることを教示している(後者のことは、空気中のサンプリングには極めて普通のことと、サンプリング管は漏出量を検出するための支援部分を有している。)。

【0088】

表 3

## 回 収 (%)

汚 染 物 質	I	J	K	L	M	N
HMX	94	109	81	12	93	17
フェノール	78	94	55	10	65	18
o-クレゾール	91	118	48	34	82	69
2-ニトロフェノール	89	104	35	47	82	77
2, 6-ジニトロトルエン	91	112	—	89	89	99
4, 6-ジニトロ-o-クレゾール	41	80	41	21	62	29
2, 4-ジクロロフェノール	89	101	—	88	88	99

19

2, 4, 5-トリクロロフェノール	86	99	—	86	86	98
2, 4, 6-テトラクロロフェノール	89	97	—	88	88	96

4, 6-ジニトロ-0-クレゾールについては、pHが低いとより効率の良い抽出ができる。

## 【0089】例3

粒子はアンバークロム CG-71m及び滑剤の量が40グラムである点を除いて、例1Bと同じ汚染物質及び処方を用い、アンバークロム CG-71m樹脂、アクリル酸樹脂玉（スペルコ社）を評価した。試験を行ったデスクには、20%のアンバーライト XAD-2及び80%のC<sub>18</sub>-結合シリカの混合物の粒子が用いられた。粒子は均一に混ぜ合せ、約90%の粒子と10%の\*

表4

汚染物質	P	Q
HMX	101	29
フェノール	85	18
0-クレゾール	125	75
2-ニトロフェノール	108	102
2, 6-ジニトロトルエン	116	111
4, 6-ジニトロ-0-クレゾール	65	31
2, 4-ジクロロフェノール	103	103
2, 4, 5-トリクロロフェノール	106	104
2, 4, 6-トリクロロフェノール	106	104

\* PTFEから成るデスクとした。

【0090】100mlの試料の水には、酸及び塩を含有させなかった。溶出は、例1に記載されているように、アセトニトリル及びエチルアセテートの両者の溶剤を使用して行った。結果を表4に示す。柵(P)のデータは、アンバークロム 71樹脂についてであり、柵(Q)のデータはアンバーライト XAD-2/C<sub>18</sub>の混合物についてのものである。表4のデータは、回収はアンバークロム 71樹脂について良好である。

## 【0091】

回収(%)

	P	Q
101	29	
85	18	
125	75	
108	102	
116	111	
65	31	
103	103	
106	104	
106	104	

## 【0092】例4

極性化合物についての試験を終るに際し、アンバークロム CG-161m及びアンバークロム CG-71m樹脂デスクが、水中で広範囲の極性及び機能性を有する汚染物質及び有機化合物に対して使用できるかどうか確認するために、C<sub>18</sub>-結合シリカのデスク（例1Aで得られたもの）に良く作用する化合物、例えば、農薬を、アンバークロム CG-161m粒子含有デスク（例1Bで得られたもの）及びアンバークロム CG-71m粒子含有デスク（例3で得られたもの）を用いて試験を行った。試料の水は1リットルであって、表5に示した三種類の農薬を約100μg／1用いた。

【0093】分離の動力学は、多量の樹脂粒子を用いるので遅いと思われる所以、むしろ水で遅く濾過及び抽出した。1リットルを約2時間で濾過した。溶出は、デス

クに対し2回の3mlのアセトニトリル溶媒を使用し、次いで二回の1mlのエチルアセテート溶剤を使用して行った。水に対する添加剤は、湿润を目的として通常の0.5%のメタノールを用いた。その結果を表5に示す。

【0094】柵(R)のデータは、C<sub>18</sub>-結合シリカのデスク（パリアンサンプル社）からのものである。柵(S)のデータは、アンバークロム CG-71m樹脂デスクからのものであり、そして柵(T)のデータは、アンバークロム CG-161m樹脂デスクからのものである。表5のデータは、アンバークロム CG-161m及びCG-171m樹脂デスクが、農薬に対しC<sub>18</sub>-結合シリカデスクが作用するのと同様に効き、農薬の異なる機能性に対して選定できることを明らかにしている。

## 【0095】

回収(%)

汚染物質	R	S	T
比較例			
トラン	94	88	92
アラクロル	92	96	135
ダイアジノン	99	98	102

## 【0096】例5

多孔質の3-10ミクロンの架橋スチレン-ジビニルベンゼン共重合体（サラセップ社、サンタクララ、カリリフォルニア州）を含む25mm×0.5mmの直径のデスクを

ステンレス鋼材のホルダーに設け、そして通常の方法に従い（ASTM法 D 4861-88）、試料としての空気を使用した。このデスクは、粒子の重量を3.2g、PTFE乳濁液の重量を16g、そして滑剤として

21

の水／イソプロパノール（50:50）の重量を40gとした点を除いて、例1Bと同一の処方に従って製造した。

【0097】いづれも通常の5つの有機燃農薬各500ナノグラムを蒸気発生器に入れ、全体の容積が1110リットルになるように、18時間30分、1分間にについて1リットルのサンプリングの割合で正圧の窒素流を用いデスクを通して、蒸気を発生させた。次いでデスクをホルダーから取りはずし、そして1mlのエチルアセテートを有するピーカーの底に置いた。時々空気を強く通しながら30分後、デスクから農薬を脱着したエチルアセテートを、窒素一燃検出器を用いガスクロマトグラフィーによって分析した。

【0098】サンプリング効率（回収率）は、標準物質と試料とのピーク面積を比較して測定される。この結果を表6に示す。マラチオンは、このような条件のもとでは分解されることが知られているので、例外ではあるが、架橋スチレンージビニルベンゼン共重合体粒子を用いたデスクは、空気媒体としても効果があることを、この回収率で明かにしている。

【0099】ASTM手順（上述した）で示された標準処方は、標準ポリウレタン発泡体吸着剤から事前に不純物を抽出するために多量の溶媒を必要とし、そして多量の溶媒は、サンプリング後ポリウレタン発泡体吸着剤から汚染物質を抽出するので、このことは、空気のサンプ

22

リングを行うには極めて有利であることを表わしている。上述した如きデスクを使用することにより、わずかの溶媒で不純物を事前に抽出し、そして1mlの溶媒で汚染物質を抽出するので、使用される溶媒の量、時間及び作業時間は減少される。

【0100】表6

化合物	回収率
ジクロルボス	97.8
ダイアジノン	74.5
10 パラチオン	97.2
マラチオン	41.8
クロルビリホス	91.4

【0101】当業者において、本発明の範囲及び精神から離れることなく、本発明の種々なる変形及び変更は明白なことであり、そして本発明は、本件出願において述べた例証的な態様に不当に限定されないことは、理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の抽出媒体であって、2個のデスクのスタック（堆積）を示す。

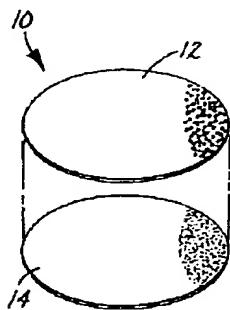
【図2】本発明の抽出媒体であって、5個のデスクのスタックを示す。

【符号の説明】

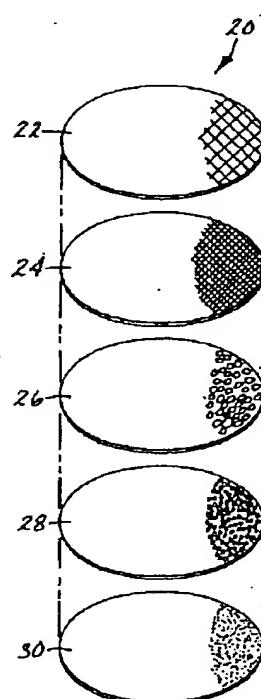
10, 20…スタック

12, 14, 22, 24, 26, 28, 30…デスク

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

## フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド フレデリック ハーゲン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)

(72)発明者 ジエイムズ ドナルド ルートク  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)